

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroyuki NAGASAWA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: METHOD OF MANUFACTURING SILICON CARBIDE, SILICON CARBIDE, COMPOSITE MATERIAL,
AND SEMICONDUCTOR ELEMENT



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**.
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

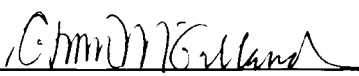
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-162048	May 31, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Registration No. 24,618



22850

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC971 U.S. PTO
09/867467
05/31/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-162048

出 願 人

Applicant (s):

ホーヤ株式会社

2001年 4月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3030908

【書類名】 特許願

【整理番号】 A05050H

【提出日】 平成12年 5月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/027

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 長澤 弘幸

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 河原 孝光

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 八木 邦明

【特許出願人】

 【識別番号】 000113263

 【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100092635

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

 【識別番号】 100096219

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 007663

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9803325

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】炭化珪素の製造方法、炭化珪素及び複合材料、並びに半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板表面に炭化珪素原料ガスを含む雰囲気から炭化珪素を形成する、炭化珪素の製造方法であって、

前記炭化珪素原料ガスが、少なくとも珪素源ガスと炭素源ガスとからなり、
前記雰囲気における前記珪素源ガスの分圧 p_s を一定とし（但し、 $p_s > 0$ である）、前記雰囲気における前記炭素源ガスの分圧が p_{c1} である状態と p_{c2} である状態（但し、 p_{c1} 及び p_{c2} は炭素源ガスの分圧であり、 $p_{c1} > p_{c2}$ であり、分圧比（ p_{c1} / p_s ）は付着係数比（ S_s / S_c ）の 1～10 倍の範囲であり、かつ分圧比（ p_{c2} / p_s ）は付着係数比（ S_s / S_c ）の 1 倍未満の範囲である（但し、 S_s は前記炭化珪素形成時の基板温度における炭化珪素基板への珪素源ガスの付着係数であり、 S_c は前記炭化珪素形成時の基板温度における炭化珪素基板への炭素源ガスの付着係数である））を交互に繰り返す（以下、条件 1 という）か、または

前記雰囲気における前記炭素源ガスの分圧 p_c を一定とし（但し、 $p_c > 0$ である）、前記雰囲気における前記珪素源ガスの分圧が p_{s1} である状態と p_{s2} である状態（但し、 p_{s1} 及び p_{s2} は珪素源ガスの分圧であり、 $p_{s1} < p_{s2}$ であり、分圧比（ p_c / p_{s1} ）は付着係数比（ S_s / S_c ）の 1～10 倍の範囲であり、分圧比（ p_c / p_{s2} ）は付着係数比（ S_s / S_c ）の 1 倍未満の範囲である（但し、 S_s は前記炭化珪素形成時の基板温度における炭化珪素基板への珪素源ガスの付着係数であり、 S_c は前記炭化珪素形成時の基板温度における炭化珪素基板への炭素源ガスの付着係数である））を交互に繰り返す（以下、条件 2 という）ことを特徴とする前記製造方法。

【請求項 2】条件 1 において、 p_{c1} 及び p_{c2} をそれぞれ所定期間継続し、条件 2 において、 p_{s1} 及び p_{s2} をそれぞれ所定期間継続する請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】900℃以上の温度の基板に炭化珪素を形成する請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】珪素源ガスが、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、炭素源ガスが CH_4 、 C_3H_8 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 CCl_4 、 CHF_3 、 CF_4 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】p c 2 または p s 1 を実質的に 0 とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】p c 2 を実質的に 0 とし、炭素源ガスの分圧を p c 1 とする時間を 0. 1～3 0 秒とし、炭素源ガスの分圧を p c 2 とする時間を 0. 1～3 0 秒とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された炭化珪素を種結晶とし、この種結晶上に気相成長法、昇華再結晶法、または液相成長法により炭化珪素を形成することを特徴とする炭化珪素の製造方法。

【請求項 8】気相成長法、昇華再結晶法、または液相成長法により口径 4～6 インチの炭化珪素塊を形成する請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】口径 4～6 インチであることを特徴とする炭化珪素塊。

【請求項 10】面欠陥密度が $10^3/\text{cm}^2$ 以下である請求項 9 に記載の炭化珪素塊。

【請求項 11】請求項 9 または 10 に記載の炭化珪素塊を基板として用いた半導体素子。

【請求項 12】請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された炭化珪素を種結晶とし、この種結晶上にダイヤモンド及び／又は窒化ガリウムを形成することを特徴とする複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体デバイスの基板材料や X 線マスク、主として半導体製造装置の部材や半導体素子製造工程におけるダミーウエハに用いられる炭化珪素（例えば、薄膜、インゴット）や炭化珪素構造体（例えば、ヒーター、耐腐食性部品（

ネジ、軸受け)等)の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭化珪素は2.2eV以上の広い禁制帯幅を有する半導体であり、熱的、化学的、機械的にも安定な結晶である。また、熱伝導率も高いため、高周波、大電力、高温などの条件での半導体素子材料としての応用が期待されている。

炭化珪素の製造方法としては、加熱した炭素表面でコークスと珪素を反応させ、炭素表面に炭化珪素を析出させる方法(アチェーソン法)やアチェーソン法により生成した炭化珪素を加熱して昇華させ、再結晶させる方法(昇華法、改良レーリー法)、炭素るつぼ中で珪素を融解させ、るつぼ内の浮遊炭素と珪素とを反応させつつ引き上げを行う液相成長法などが知られている。

【0003】

さらに、高純度で結晶欠陥の少ない炭化珪素膜を得る方法としては、炭素源のガスと珪素源のガスを常圧または減圧雰囲気中で熱的に反応させ、基板表面に析出させる化学的気相堆積法(CVD法)、基板表面に珪素源と炭素源を交互に吸着させ、炭化珪素を基板の結晶性を引き継ぎつつエピタキシャル成長させる原子層エピタキシー法(ALE法)が用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

アチェーソン法では安価に大量の炭化珪素を得ることができるが、析出する炭化珪素が不定形であり結晶多形や不純物を多量に含むため、特に、欠陥や不純物が問題になる半導体材料の製造方法としては用いることはできない。

改良レーリー法では、アチェーソン法における問題である、結晶多形や不定形などの問題は低減される。しかるに、結晶内に取り込まれる不純物の低減は困難であり、結晶の面積拡大や欠陥低減も容易ではない。

【0005】

改良レーリー法で問題となる結晶欠陥や不純物を低減させるために、改良レーリー法で得られた炭化珪素基板上にCVD法やALE法により欠陥濃度や不純物を低減しつつ炭化珪素をエピタキシャル成長させることが一般的である。しかる

に、これらの方法で得られた結晶の面積は自ずと改良レーリー法で得られた炭化珪素基板の面積に限られるため、大面積、かつ高品質な炭化珪素を得ることはできない。

【 0 0 0 6 】

炭化珪素の面積を拡大するために、一般に半導体材料として用いられている単結晶珪素基板上に上記CVD法やALE法などにより炭化珪素成長層をヘテロエピタキシャル成長させる方法も考案されている。しかるに、珪素基板と炭化珪素の界面には高濃度の欠陥が発生する。そのため、結晶の品質は、改良レーリー法で得られた炭化珪素基板上に形成したエピタキシャル炭化珪素成長層に比べて劣った物となる。ヘテロエピタキシャル成長法を用いる場合、成長する炭化珪素の膜厚を増加させれば、結晶の品質を向上させることができる。しかるに、CVD法やALE法などによる炭化珪素の成長速度は著しく遅いため、ヘテロエピタキシャル成長による炭化珪素の応用が阻まれているのが現状である。

【 0 0 0 7 】

CVD法では原料ガスの分圧を増加させれば、ある程度炭化珪素の成長速度も向上する。しかるに、成長速度が速いほど炭化珪素内の結晶欠陥も増加する傾向がある。ALE法では、基板表面に熱平衡下で一定量の原子または分子を均一に吸着させる必要があるため、CVD法のようにガスの供給量の増加による炭化珪素成長速度の向上は望めない。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

そこで本発明の目的は、炭化珪素の気相成長において、結晶欠陥の増大を伴うことなく、炭化珪素の成長速度を増加させて十分な生産性を有する炭化珪素の製造方法を提供することを目的とする。

即ち、例えば、炭化珪素以外の基板を用いるヘテロエピタキシャル成長の場合であっても、十分な生産性を有し、しかも結晶欠陥が低減された半導体素子材料としても使用できる品質の炭化珪素を製造できる方法を提供することが、本発明の目的である。さらに、本発明の製造方法は、薄膜のみならず、インゴットや構造体としての炭化珪素をも得ることを目的とする。

さらに本発明は、結晶欠陥が低減された半導体素子材料としても使用できる品質の炭化珪素であって、従来にない寸法（口径）を有する炭化珪素（薄膜のみならず、インゴットや構造体）を提供することも目的とする。

加えて本発明は、上記炭化珪素を基板とする半導体素子を提供すること、及び上記炭化珪素を種結晶とする複合材料の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

上記課題を解決する本発明は、以下のとおりである。

〔請求項 1〕 基板表面に炭化珪素原料ガスを含む雰囲気から炭化珪素を形成する、炭化珪素の製造方法であって、

前記炭化珪素原料ガスが、少なくとも珪素源ガスと炭素源ガスとからなり、
前記雰囲気における前記珪素源ガスの分圧 p_s を一定とし（但し、 $p_s > 0$ である）、前記雰囲気における前記炭素源ガスの分圧が p_{c1} である状態と p_{c2} である状態（但し、 p_{c1} 及び p_{c2} は炭素源ガスの分圧であり、 $p_{c1} > p_{c2}$ であり、分圧比（ p_{c1} / p_s ）は付着係数比（ S_s / S_c ）の 1～10 倍の範囲であり、かつ分圧比（ p_{c2} / p_s ）は付着係数比（ S_s / S_c ）の 1 倍未満の範囲である（但し、 S_s は前記炭化珪素形成時の基板温度における炭化珪素基板への珪素源ガスの付着係数であり、 S_c は前記炭化珪素形成時の基板温度における炭化珪素基板への炭素源ガスの付着係数である））を交互に繰り返す（以下、条件 1 という）か、または

前記雰囲気における前記炭素源ガスの分圧 p_c を一定とし（但し、 $p_c > 0$ である）、前記雰囲気における前記珪素源ガスの分圧が p_{s1} である状態と p_{s2} である状態（但し、 p_{s1} 及び p_{s2} は珪素源ガスの分圧であり、 $p_{s1} < p_{s2}$ であり、分圧比（ p_c / p_{s1} ）は付着係数比（ S_s / S_c ）の 1～10 倍の範囲であり、分圧比（ p_c / p_{s2} ）は付着係数比（ S_s / S_c ）の 1 倍未満の範囲である（但し、 S_s は前記炭化珪素形成時の基板温度における炭化珪素基板への珪素源ガスの付着係数であり、 S_c は前記炭化珪素形成時の基板温度における炭化珪素基板への炭素源ガスの付着係数である））を交互に繰り返す（以下、条件 2 という）ことを特徴とする前記製造方法。

〔請求項 2〕 条件 1 において、 p_{c1} 及び p_{c2} をそれぞれ所定期間継続し、条件

2において、p s 1 及び p s 2 をそれぞれ所定期間継続する請求項 1 に記載の製造方法。

[請求項 3] 9 0 0 °C 以上の温度の基板に炭化珪素を形成する請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

[請求項 4] 珪素源ガスが、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、炭素源ガスが CH_4 、 C_3H_8 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 CCl_4 、 CHF_3 、 CF_4 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項 5] p c 2 または p s 1 を実質的に 0 とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項 6] p c 2 を実質的に 0 とし、炭素源ガスの分圧を p c 1 とする時間を 0. 1～3 0 秒とし、炭素源ガスの分圧を p c 2 とする時間を 0. 1～3 0 秒とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項 7] 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された炭化珪素を種結晶とし、この種結晶上に気相成長法、昇華再結晶法、または液相成長法により炭化珪素を形成することを特徴とする炭化珪素の製造方法。

[請求項 8] 気相成長法、昇華再結晶法、または液相成長法により口径 4～6 インチの炭化珪素塊を形成する請求項 7 に記載の製造方法。

[請求項 9] 口径 4～6 インチであることを特徴とする炭化珪素塊。

[請求項 1 0] 面欠陥密度が $10^3/\text{cm}^2$ 以下である請求項 9 に記載の炭化珪素塊。

[請求項 1 1] 請求項 9 または 1 0 に記載の炭化珪素塊を基板として用いた半導体素子。

[請求項 1 2] 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された炭化珪素を種結晶とし、この種結晶上にダイヤモンド及び／又は窒化ガリウムを形成することを特徴とする複合材料の製造方法。

【0 0 1 0】

【発明の実施の形態】

本発明の炭化珪素の製造方法は、基板表面に炭化珪素原料ガスを含む雰囲気から主に炭化珪素薄膜を製造する方法であるが、炭化珪素薄膜に限らず、炭化珪素インゴットや炭化珪素の構造体を製造することもできる。

本発明の炭化珪素の製造方法は、以下の条件 1 または 2 を特徴とする。

条件 1 : 炭化珪素原料ガスが、少なくとも珪素源ガスと炭素源ガスとからなり、雰囲気中の珪素源ガスの分圧 p_s を一定とし（但し、 $p_s > 0$ である）、炭素源ガスの分圧が p_{c1} である状態と p_{c2} である状態とを交互に繰り返す。

条件 2 : 炭化珪素原料ガスが、少なくとも珪素源ガスと炭素源ガスとからなり、炭素源ガスの分圧 p_c を一定とし（但し、 $p_c > 0$ である）、珪素源ガスの分圧が p_{s1} である状態と p_{s2} である状態とを交互に繰り返す。

【 0 0 1 1 】

条件 1 のサイクルの例を図 1 に示す。

条件 1 では、雰囲気中の珪素源ガスの分圧 p_s を一定とする。但し、 $p_s > 0$ である。そして、雰囲気中の炭素源ガスの分圧を p_{c1} である状態と p_{c2} である状態とを交互に繰り返す。即ち、 $p_{c1} > p_{c2}$ であるので、炭素源ガスの分圧を増減させる。 $p_{c1} > p_{c2}$ であるが、 p_{c2} は実質的に 0 であってもよい。尚、本明細書において分圧が実質的に 0 であるとは、 10^{-5} Torr 以下であることを意味する。炭素源ガスの分圧を p_{c1} とする時間 (t_{c1}) 及び炭素源ガスの分圧を p_{c2} とする時間 (t_{c2}) を交互に継続する。

条件 1 においては、炭素源ガスの分圧を p_{c2} とする時間 t_{c2} の間は、珪素源ガスに比べて、炭素源ガス分圧が低く、 p_{c2} が 0 (ゼロ) でない限り、炭化珪素は析出するが、それ以外に Si も析出する状態とし、その後、炭素源ガスの分圧を p_{c1} とする時間 t_{c1} になったとき、炭素源ガス分圧が相対的に高くなり、炭化珪素の析出と並行して、Si が炭素源ガスから供給される C と反応して、炭化珪素となる条件とする。このような状態を形成できるように、 t_{c1} 及び t_{c2} は、 p_s 、 p_{c1} 及び p_{c2} 、珪素源ガス及び炭素源ガスの種類、基板の温度、並びに反応容器の容量等を考慮して適宜決定できる。例えば、 t_{c1} は 0.1 ~ 60 秒の範囲とし、 t_{c2} は 0.1 ~ 90 秒の範囲とすることができる。特に、 p_{c2} を 0 とし、炭素源ガスの分圧を p_{c1} とする時間 t_{c1} を 0.1

～30秒とし、炭素源ガスの分圧を p_{c2} とする時間 t_{c2} を0.1～30秒とすることが、炭化珪素の結晶欠陥低減と成長速度の向上という観点から好ましい。

【0012】

さらに条件1では、分圧比(p_{c1}/p_s)を付着係数比(S_s/S_c)の1～10倍の範囲とし、分圧比(p_{c2}/p_s)を付着係数比(S_s/S_c)の1倍未満の範囲とする。これにより、炭素源ガスの分圧を p_{c2} とする時間 t_{c2} の間は、炭化珪素の析出と Si の析出が並行して起こり、その後、炭素源ガスの分圧を p_{c1} とする時間 t_{c1} になったとき、炭化珪素の析出と析出した Si と C との反応による炭化珪素の形成とが並行して起こる。尚、付着係数比(S_s/S_c)は後述の方法により求めることができる。

【0013】

条件2のサイクルの例を図2に示す。

条件2では、雰囲気中の炭素源ガスの分圧 p_c を一定とする。但し、 $p_c > 0$ である。そして、雰囲気中の珪素源ガスの分圧を p_{s1} である状態と p_{s2} である状態とを交互に繰り返す。即ち、 $p_{s1} < p_{s2}$ であるので、珪素源ガスの分圧を増減させる。 $p_{s1} < p_{s2}$ であるが、 p_{s1} は実質的に0であってもよい。珪素源ガスの分圧を p_{s1} とする時間(t_{s1})及び珪素源ガスの分圧を p_{s2} とする時間(t_{s2})を交互に継続する。

条件2においては、珪素源ガスの分圧を p_{s2} とする時間 t_{s2} の間は、珪素源ガスに比べて、炭素源ガス分圧が低く、炭化珪素は析出するが、それ以外に Si も析出する状態とし、その後、珪素源ガスの分圧を p_{s1} とする時間 t_{s1} になったとき、珪素源ガス分圧が相対的に低くなり、炭化珪素の析出と並行して、 Si が炭素源ガスから供給される C と反応して、炭化珪素となる条件とする。このような状態を形成できるように、 t_{s1} 及び t_{s2} は p_{cs} 、 p_{s1} 及び p_{s2} 、珪素源ガス及び炭素源ガスの種類、基板の温度、並びに反応容器の容量等を考慮して適宜決定できるが、例えば、 t_{s1} は0.1～60秒の範囲とし、 t_{s2} は0.1～60秒の範囲とすることができる。

【0014】

さらに条件 2 では、分圧比 (p_c / p_{s1}) を付着係数比 (S_s / S_c) の 1 ~ 10 倍の範囲とし、分圧比 (p_c / p_{s2}) を付着係数比 (S_s / S_c) の 1 倍未満の範囲とする。これにより、珪素源ガスの分圧を p_{s2} とする時間 t_{s2} の間は、炭化珪素の析出と Si の析出が並行して起こり、その後、珪素源ガスの分圧を p_{s1} とする時間 t_{s1} になったとき、炭化珪素の析出と析出した Si と C との反応による炭化珪素の形成とが並行して起こる。

【 0 0 1 5 】

尚、付着係数比 (S_s / S_c) は、以下のように測定できる。

炭化珪素基板表面に炭素源ガスまたは珪素源ガスの一方のガスをバルブでパルス状にして吹きつける。尚、上記炭化珪素基板の温度は、炭化珪素を形成する際の基板温度に設定しておく。

$T=0$ で分圧ゼロから瞬時に一定量に上げる。

基板表面に一度付着したガス分子が脱離するが、この脱離するガス分子の量(相対値)を四重極質量分析装置でモニターする。その際、基板から脱離したガス分子のみが四重極質量分析装置に入るように、基板と四重極質量分析装置の間にコリメータを置く。(測定系の概略図を図 10 に示す。)

図 1 1 に示すグラフは、ガス供給量の時間変化を示したものである。図 1 2 に示すグラフは四重極質量分析装置で測定された基板表面から脱離したガス分子の量 $n(t)$ (相対値) の時間変化を示したものである。

$n(t)$ の $t=0$ での接線と $t \rightarrow \infty$ とした場合の漸近線との交点の時間座標を τ とする。ガスとして炭素源ガスを用いたときの τ を τ_c (炭素源ガスの基板表面における平均滞在時間) とし、珪素源ガスを用いたときの τ を τ_s (珪素源ガスの基板表面における平均滞在時間) とすると、付着係数比 $S_c / S_s = \tau_c / \tau_s$ という関係があるので、このような測定から付着係数比を求めることができる。

【 0 0 1 6 】

本発明の製造方法では、炭化珪素形成の際、基板の温度を 900°C 以上にすることが基板表面に付着した分子の分解または反応を促進させ、ガス種によらず分圧比と付着係数比の関係を所定の関係(条件 1 及び 2 で規定した関係)に設定することができるという観点から適当である。基板の温度は、好ましくは、 1100°C

0～1370℃の範囲とする。

炭化珪素形成用の基板としては、例えば、Si、SiC、TiC、サファイヤ、ダイヤモンド等を挙げることができる。

【0017】

本発明の製造方法の作用を図3によりさらに説明する。尚、図3は、条件1の場合である。

図3の(1)のように、珪素源を連続して基板表面に供給する(p_s =一定、 $p_{c2}=0$)と、珪素源は例えば、900℃以上に加熱された基板表面において熱分解し、基板表面に単結晶珪素が形成される(図3の(2))。ここで、一時的に炭素源を供給する(p_{c2} で)と、基板表面における珪素層形成が阻まれると同時に、炭素源導入前に基板表面に形成されていた珪素層が炭素源と反応し、炭化珪素が形成される(図3の(3))。この際、炭素源の分圧を p_{c2} 、炭素源の付着係数を S_c 、珪素源の分圧を p_s 、珪素源の付着係数を S_s とした場合、炭素源供給時における p_{c2}/p_s が S_s/S_c の1倍以上10倍以下の関係を保つように p_{c2} または p_s を調整すると、炭素源供給時には基板表面における珪素源の取り込みが阻止される(図3の(4))。

【0018】

上記のように炭素源の断続供給をおこなうと基板表面への珪素層エピタキシャル成長過程とエピタキシャル成長した珪素層と炭素源の反応による炭化珪素形成過程が時間的には完全に分離され、欠陥の少ない単結晶炭化珪素を得ることができる。また、本発明では炭素源供給時には基板表面近傍に炭素源の吸着層を隔てて珪素源が滞留しているため、炭素源の供給が断たれるやいなや、珪素層のエピタキシャル成長が起こり、炭化珪素の成長速度が向上する。ただし、 p_{c2}/p_s が S_s/S_c を下回ると、炭素源供給時においても、基板表面における珪素源の取り込みが起こるため、下地と結晶方位のずれた炭化珪素が得られたり、炭化珪素中に珪素の微結晶が取り込まれるため本発明の効果は得られなくなる。また p_{c2}/p_s が S_s/S_c の10倍を上回ると、基板表面における炭素源の吸着量が増加するため、炭化珪素層の成長速度が抑制され本発明の効果は得られなくなる。本発明により十分な量産性(炭化珪素の成長速度)を保つには、1回あたりの炭素源の供給時間は好ましくは30秒以下であるが、0.1秒未満では十分な炭素源が十分に供給されに

くい。また、断続的な炭素源供給の間隔は、基板表面に吸着していた炭素源の脱離、および基板表面における珪素の成長を促進するために0.1秒以上であることが望ましいが、30秒を超えると炭化珪素の成長速度が損なわれるようになる傾向がある。

以上は条件1について説明したが条件2についても同様である。

【0019】

本発明の製造方法で使用する珪素源ガス及び炭素源ガスには、特に制限はないが、珪素源ガスとしては、例えば、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。また、炭素源ガスとしては、例えば、 CH_4 、 C_3H_8 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 CCl_4 、 CHF_3 、 CF_4 からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

【0020】

上記本発明の炭化珪素の製造方法によれば、結晶欠陥が少なく（無く）、かつ大口径の炭化珪素を高い生産性で製造することができる。特に、基板が炭化珪素以外の、例えば、単結晶珪素であっても、結晶欠陥の少ない（無い）大口径の炭化珪素を高い生産性で製造することができる。

【0021】

本発明は、上記本発明の製造方法により製造された炭化珪素、特に炭化珪素薄膜を種結晶とし、この種結晶上に気相成長法、昇華再結晶法、または液相成長法により炭化珪素を形成することを特徴とする炭化珪素の製造方法を包含する。

炭化珪素形成のための気相成長法、昇華再結晶法、及び液相成長法は、以下のとおりである。

【0022】

炭化珪素形成のための気相成長法は、炭素源及び珪素源となる少なくとも2種類のガス、又は炭素と珪素の両者を含む少なくとも1種のガスを、気相中もしくは基板表面で熱的に分解、反応させ、基板表面に炭化珪素を得る方法である。例えば、本発明によるSiC基板を種結晶とし、真空中で1200℃に加熱しつつ、シランガス1sccmとプロパンガス0.5sccmを導入し、さらに希釈ガスとしてArを

1slm供給する。この際の反応系の圧力を100mTorrに維持しつつ、種結晶SiC基板上にSiCを再成長させる。

炭化珪素形成のための昇華再結晶法は、グラファイトるつぼ内に原料となる炭化珪素を入れ、対向する一方に本発明からなる炭化珪素の種結晶を入れ、原料側が種結晶よりも若干高温となるように調整しつつ、1気圧中でるつぼ温度を2000℃以上に加熱し、原料を昇華させ、種結晶上に再結晶化させる方法である。

炭化珪素形成のための液相成長法は、1500℃に加熱した炭素るつぼ内にSiを溶融させ、この液表面に本発明からなる炭化珪素（種結晶）表面を接触させ、種結晶上に溶融Siと溶融Si中の浮遊炭素による炭化珪素を成長させる方法である。

【0023】

上記製造方法（気相成長法、昇華再結晶法、または液相成長法）により口径4～6インチ（100～160mmの範囲内）の炭化珪素塊（例えば、インゴットや構造体）を形成することができる。ここで、口径とは、上記製造方法で用いられた基板の直径に相当する。従来の炭化珪素塊は、口径が3インチ程度までであったが、本発明の製造方法によれば、口径4～6インチ（102～152mmに相当し、100～160mmの範囲内）の炭化珪素塊を得ることもできる。また、得られる塊は、面欠陥密度が $10^3/\text{cm}^2$ 以下である。

従って、本発明は、口径4～6インチであることを特徴とする炭化珪素塊も包含する。さらにこの炭化珪素塊は、面欠陥密度が $10^3/\text{cm}^2$ 以下である。

【0024】

さらに本発明は、上記本発明の炭化珪素塊を基板として用いた半導体素子を包含する。そのような半導体素子としては、例えば、ショットキーダイオードや青色発光ダイオードのようにパワーデバイスや発光素子等を挙げることができる。

また、上記半導体素子は、例えば、前記本発明の製造方法により製造された炭化珪素を種結晶とし、この種結晶上にダイヤモンド及び／又は窒化ガリウムを形成することを含む複合材料の製造方法により製造することができる。

尚、種結晶上へのダイヤモンドの形成は以下のようにして行うことができる。

種結晶を真空チャンバー内に設置し、500℃に加熱した後に、真空チャンバー内にプロパンガスを導入し、チャンバー内の圧力が10mTorrとなるように排気系

を調整する。次いで、種結晶と種結晶と対向した平面電極間に13.56MHzの高周波(200W)を印加し、プラズマを形成する。プラズマにより分解した炭素が、種結晶上に堆積し、適正な結晶位置に収まることにより、種結晶上にダイヤモンド形成が実現される。

また、種結晶上への窒化ガリウムの形成は以下のようにして行うことができる。

真空容器中に本発明の製造方法により得られた炭化珪素(種結晶)基板を載置し、1040℃に加熱する。次いで、10slmのアンモニアと0.5sccmのトリメチルガリウムを反応容器中に導入し、種結晶上にてそれぞれのガスを分解すると同時に、適正な結晶位置にてGaN形成反応をもたらす。

【0025】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに説明する。

尚、実施例及び比較例において、珪素源ガス、炭素源ガスの分圧は、供給流量に比例している。そのため、分圧比は流量比と等しい。

比較例1 (珪素源、炭素源ともに断続供給)

被成長単結晶基板として単結晶珪素基板[001]面を用い、基板温度を1200℃まで加熱してその上層に立方晶炭化珪素のエピタキシャル成長を行った。成長にはコールドウォールタイプのCVD装置を用い、成長時の圧力は100mTorrとなるよう、Ar導入雰囲気のもとで圧力調整をおこなった。珪素基板上炭化珪素の成長は、原料ガスである SiH_2Cl_2 と C_2H_2 の供給により実施した。ここで炭化珪素面上での SiH_2Cl_2 と C_2H_2 の付着係数の比 S_s/S_c は0.25である。

【0026】

以下に図4に従い、比較例を示す。 SiH_2Cl_2 供給と C_2H_2 供給を時間的に分離し、炭化珪素成長を実施した。 SiH_2Cl_2 供給は10sccmの分圧で5秒間連続して実施した。次いで、5秒間、Ar以外のガス供給を停止した後に10sccmの C_2H_2 供給を5秒間実施した。

C_2H_2 供給後に5秒間、Ar以外のガス供給を停止した後に、再び SiH_2Cl_2 の供給を開始した。このようなガスの交互供給を1000回繰り返すことにより、珪素基板上

に立方晶炭化珪素膜を得た。炭化珪素の成長に要した時間は5.56時間である。成長の結果、珪素基板上には $0.8\mu\text{m}$ の単結晶炭化珪素が得られた。結果として、炭化珪素の成長速度は $0.144\mu\text{m}/\text{時間}$ である。ただし、得られ炭化珪素表面には、反位相領域境界面や双晶などの面欠陥が $10^3/\text{cm}^2$ の密度で存在した。

【0027】

実施例1（珪素源連続、炭素源断続供給）

被成長単結晶基板として単結晶珪素基板[001]面を用い、基板温度を 1200°C まで加熱してその上層に3C-炭化珪素のエピタキシャル成長を行った。成長にはコールドウォールタイプのCVD装置を用い、成長時の圧力は 100mTorr となるよう、Ar導入雰囲気のもとで圧力調整をおこなった。珪素基板上炭化珪素の成長は、原料ガスである SiH_2Cl_2 と C_2H_2 の供給により実施した。ここで炭化珪素表面における SiH_2Cl_2 と C_2H_2 の付着係数の比 S_s/S_c は0.25である。

【0028】

以下に図5に従い、本発明の実施例を示す。分圧 10sccm の SiH_2Cl_2 を連続して供給しつつ、 C_2H_2 供給を断続的におこない、炭化珪素成長を実施した。 SiH_2Cl_2 分圧は 10sccm である。 C_2H_2 供給は 10sccm の分圧で、5秒間の間隔をおいて、1000回断続的に供給した。ただし、1回あたりの C_2H_2 供給時間は5秒間である。炭化珪素の成長に要した時間は2.8時間である。成長の結果、珪素基板上には $67\mu\text{m}$ の単結晶炭化珪素が得られた。結果として炭化珪素の成長速度は $24\mu\text{m}/\text{時間}$ であった。また、得られた結晶表面には反位相領域境界面や双晶帯などの面欠陥は解消していた。以上のように、本発明を用いることにより、炭化珪素の成長速度を $10\mu\text{m}/\text{時}$ 以上に高速化することができ、かつ結晶欠陥も大幅に低減することが可能である。 $(f_{c2}/f_s=4\times S_s/S_c, f_{c1}=0, \text{即ち } p_{c2}/p_s=4\times S_s/S_c, p_{c1}=0)$

【0029】

本実施例ではコールドウォールタイプの気相成長装置を用いたが、ホットウォールタイプの気相成長装置を用いても、本実施例と同様の結果を得ることができる。

また、基板としては珪素[001]面を用いたが、珪素[111]面、立方晶炭化珪素[001]面、立方晶炭化珪素[111]面、立方晶炭化珪素 $[-1,-1,-1]$ 面、六方晶炭化珪素

[1,1,-2,0] 面、六方晶炭化珪素 [0,0,0,1] 面、六方晶炭化珪素 [0,0,0,-1]、六方晶炭化珪素 [1,-10,0] 面を用いても、本実施例と同様の成長速度と結晶性を得ることができる。

さらに、本発明では炭素源として C_2H_2 、珪素源として SiH_2Cl_2 を用いたが、炭素源と珪素源の分圧比（流量比）を付着係数比の1倍以上、10倍以下に保つ限り、炭素源として CH_4 、 C_3H_8 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CCl_4 、 CHF_3 、 CF_4 のうちの少なくとも1種類を用い、珪素源として SiH_4 、 Si_2H_6 、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 $Si(CH_3)_4$ 、 $SiH_2(CH_3)_2$ 、 $SiH(CH_3)_3$ 、 $Si_2(CH_3)_6$ のうちの少なくとも1種類を用いても本発明の効果をj得ることができる。

【0030】

実施例2（珪素源連続、炭素源断続供給）

被成長単結晶基板として単結晶珪素基板 [001] 面を用い、基板温度を1200℃まで加熱してその上層に3C-炭化珪素のエピタキシャル成長を行った。成長にはコールドウオールタイプのCVD装置を用い、成長時の圧力は100mTorrとなるよう、Ar導入雰囲気のもとで圧力調整をおこなった。珪素基板上炭化珪素の成長は、原料ガスである SiH_2Cl_2 と C_2H_2 の供給により実施した。ここで炭化珪素面上である SiH_2Cl_2 と C_2H_2 の付着係数の比 S_s/S_c は0.25である。

【0031】

以下に図6に従い、本発明の実施例を示す。流量10sccmの SiH_2Cl_2 を連続して供給しつつ、 C_2H_2 供給を断続的におこない、炭化珪素成長を実施した。 SiH_2Cl_2 流量は10sccm一定とした。 C_2H_2 は5秒間の間隔において、1000回断続的に供給した。ただし、1回あたりの C_2H_2 供給時間は5秒間である。ただし、 C_2H_2 流量 f_c をパラメータとし f_{c2} を0.5~200sccmの間で変化させて炭化珪素成長速度の変化を観測した。（ $f_{c2}/f_s = 4 \times S_s/S_c$ 、 $f_{c1} = 0$ 、即ち $p_{c2}/p_s = 4 \times S_s/S_c$ 、 $p_{c1} = 0$ ）

【0032】

表1には、 f_{c2} に対する炭化珪素の成長速度変化を示す。 f_{c2}/f_s （即ち、 p_{c2}/p_s ）が S_s/S_c (0.25) 以上では、炭化珪素の成長速度は10 μm /時を上回り、本発明の効果が現れる。ただし、 f_{c2}/f_s （即ち、 p_{c2}/p_s ）が S_s/S_c (0.25) を下回ると、炭化珪素の成長速度が低下するばかりか、炭化珪素中に珪素の析出も起こるため、本発

明の効果は得られない。また、 $fc2/fs$ (即ち、 $pc2/ps$)が2.5を上回ると、基板表面における C_2H_2 の吸着量が増加してしまい、 SiH_2Cl_2 の吸着を阻むため、炭化珪素の成長速度は極端に低下するため、本発明の効果は得られない。0.15以上、3.5以下の $fc2/fs$ (即ち、 $pc2/ps$)で成長した炭化珪素には反位相領域境界面や双晶などの面欠陥は観測されなかった。

以上述べたように、本発明が提供する炭化珪素製造法を用いることにより、10 μm /時以上の炭化珪素成長速度が得られ、その品質も向上する。

【 0 0 3 3 】

【表1】

表1

$fc2(sccm)$	$fc2/fs(pc2/ps)$	炭化珪素成長速度(μm /時)
0.5	0.05	珪素析出
1	0.1	珪素析出
1.5	0.15	5
1.7	0.17	5
2	0.2	7
2.3	0.23	8
2.5	0.25	11
3	0.3	21
4	0.4	23
5	0.5	24
10	1	24
15	1.5	18
20	2	13
25	2.5	13
30	3	5
35	3.5	3

40	4	0.5
50	5	0
100	10	0
200	20	0

【 0 0 3 4 】

本実施例ではコールドウォールタイプの気相成長装置を用いたが、ホットウォールタイプの気相成長装置を用いても、本実施例と同様の結果を得ることができる。

また、基板としては珪素[001]面を用いた珪素[111]面、立方晶炭化珪素[001]面、立方晶炭化珪素[111]面、立方晶炭化珪素[-1,-1,-1]面、六方晶炭化珪素[1,1,-2,0]面、六方晶炭化珪素[0,0,0,1]面、六方晶炭化珪素[0,0,0,-1]、六方晶炭化珪素[1,-10,0]面を用いても、本実施例と同様の成長速度と結晶性を得ることができる。

さらに、本発明では炭素源として C_2H_2 、珪素源として SiH_2Cl_2 を用いたが、炭素源と珪素源の分圧比（流量比）を付着係数比の1倍以上、10倍以下に保つ限り、炭素源として CH_4 、 C_3H_8 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CCl_4 、 CHF_3 、 CF_4 のうちの少なくとも1種類を用い、珪素源として SiH_4 、 Si_2H_6 、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 $Si(CH_3)_4$ 、 $SiH_2(CH_3)_2$ 、 $SiH(CH_3)_3$ 、 $Si_2(CH_3)_6$ のうちの少なくとも1種類を用いても本発明の効果を得ることができる。

【 0 0 3 5 】

実施例3

被成長単結晶基板として単結晶珪素基板[001]面を用い、基板温度を1300℃まで加熱してその上層に立方晶炭化珪素のエピタキシャル成長を行った。成長にはコールドウォールタイプのCVD装置を用い、成長時の圧力は60mTorrとなるよう、 H_2 導入雰囲気のもとで圧力調整をおこなった。珪素基板上炭化珪素の成長は、原料ガスである $SiCl_4$ と C_2H_5 の供給により実施した。ここで炭化珪素面上である $SiCl_4$ と C_2H_5 の付着係数の比 Ss/Sc は0.68である。

【 0 0 3 6 】

図7に従い、本発明の実施例を示す。流量20sccmの SiCl_4 を連続して供給しつつ、 C_2H_5 供給を断続的におこない、炭化珪素成長を実施した。 C_2H_5 供給は5秒間の間隔をおいて、1回あたり5秒間の供給を1000回繰り返した。ただし、 C_2H_5 流量止をパラメータとし $\text{fc}2$ を0.5~200sccmの間で変化させて炭化珪素成長速度の変化を観測した($\text{fc}1=0$ 、即ち、 $\text{pc}1=0$)。

表2には $\text{fc}2$ に対する、炭化珪素の成長速度変化を示す。 $\text{fc}2/\text{fs}$ (即ち、 $\text{pc}2/\text{ps}$)が $\text{Ss}/\text{Sc}(0.68)$ 以上では、炭化珪素の成長速度は $10\mu\text{m}/\text{時}$ を上回り、本発明の効果が顕著に現れる。ただし、 $\text{fc}2/\text{fs}$ (即ち、 $\text{pc}2/\text{ps}$)が $\text{Ss}/\text{Sc}(0.68)$ を下回ると、炭化珪素の成長速度が低下するばかりか、炭化珪素中に珪素の析出も起こるため、本発明の効果は得られない。また、 $\text{fc}2/\text{fs}$ (即ち、 $\text{pc}2/\text{ps}$)が6.8を上回ると、基板表面における C_2H_5 の吸着量が増加してしまい、 SiCl_4 の吸着を阻むため、炭化珪素の成長速度は極端に低下するため、本発明の効果は得られない。

0.2以上、5以下の $\text{fc}2/\text{fs}$ (即ち、 $\text{pc}2/\text{ps}$)で成長した炭化珪素には反位相領域境界面や双晶などの面欠陥は観測されなかった。

以上述べたように、本発明が提供する炭化珪素製造法を用いることにより、 $10\mu\text{m}/\text{時}$ 以上の炭化珪素成長速度が得られ、その品質も向上する。

【 0 0 3 7 】

【表2】

表2

$\text{fc}2(\text{sccm})$	$\text{fc}2/\text{fs}(\text{pc}2/\text{ps})$	炭化珪素成長速度($\mu\text{m}/\text{時}$)
0.5	0.025	珪素析出
1	0.05	珪素析出
1.5	0.075	珪素析出
1.7	0.085	珪素析出
2	0.1	1.2
2.3	0.115	1.5
2.5	0.125	1.5

3	0.15	1.5
4	0.2	2.1
5	0.25	3.8
10	0.5	6.7
15	0.75	22
20	1	71
25	1.25	67
30	1.5	65
35	1.75	65
40	2	61
50	2.5	61
100	5	52
200	10	0

【 0 0 3 8 】

本実施例ではコールドウォールタイプの気相成長装置を用いたが、ホットウォールタイプの気相成長装置を用いても、本実施例と同様の結果を得ることができる。

また、基板としては珪素 [001] 面を用いたが、珪素 [111] 面、立方晶炭化珪素 [001] 面、立方晶炭化珪素 [111] 面、立方晶炭化珪素付 [-1,-1,-1] 面、六方晶炭化珪素 [1,1,-2,0] 面、六方晶炭化珪素 [0,0,0,1] 面、六方晶炭化珪素 [0,0,0,4]、六方晶炭化珪素 [1,-10,0] 面を用いても、本実施例と同様の成長速度と結晶性を得ることができる。

さらに、本発明では炭素源として C_2H_5 、珪素源として $SiCl_4$ を用いたが、炭素源と珪素源の分圧比(流量比)を付着係数比の1倍以上、10倍以下に保つ限り、炭素源として CH_4 、 C_3H_8 、 C_2H_2 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CCl_4 、 CHF_3 、 CF_4 のうちの少なくとも1種類を用い、珪素源として SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiH_2Cl_2 、 $SiHCl_3$ 、 $Si(CH_3)_4$ 、 $SiH_2(CH_3)_2$ 、 $SiH(CH_3)_3$ 、 $Si_2(CH_3)_6$ のうちの少なくとも1種類を用いても本発明の効果を得ることができる。

【 0 0 3 9 】

実施例4

被成長単結晶基板として単結晶珪素基板〔001〕面を用い、基板温度を1200℃まで加熱してその上層に立方晶炭化珪素のエピタキシャル成長を行った。成長にはコールドウォールタイプのCVD装置を用い、成長時の圧力は100mTorrとなるよう、Ar導入雰囲気のもとで圧力調整をおこなった。珪素基板上炭化珪素の成長は、原料ガスである SiH_2Cl_2 と C_2H_2 の供給により実施した。ここで炭化珪素面上である SiH_2Cl_2 と C_2H_2 の付着係数の比 S_s/S_c は0.25である。

【 0 0 4 0 】

以下に図8に従い、本発明の実施例を示す。 SiH_2Cl_2 を連続して供給しつつ、 C_2H_2 供給を断続的におこない、炭化珪素成長を実施した。 C_2H_2 流量(f_{c2})は10sccm一定とした($f_{c1}=0$ 、即ち $p_{c1}=0$)。 C_2H_2 供給は5秒間の間隔をおいて、1回あたり5秒間の供給を1000回くりかえした。ただし、 SiH_2Cl_2 流量 f_s をパラメータとし、 f_s を15~200sccmの間で変化させて炭化珪素成長速度の変化を観測した。

【 0 0 4 1 】

表3には、 f_s に対する炭化珪素の成長速度変化を示す。 f_{c2}/f_s (即ち、 p_{c2}/p_s)が S_s/S_c (0.25)以上では、炭化珪素の成長速度は10 μm /時を上回り、本発明の効果が顕著に現れる。ただし、 f_{c2}/f_s (即ち、 p_{c2}/p_s)が S_s/S_c (0.25)を下回ると、炭化珪素の成長速度が低下するばかりか、炭化珪素中に珪素の析出も起こるため、本発明の効果は得られない。また、 f_{c2}/f_s (即ち、 p_{c2}/p_s)が2.5を上回ると、基板表面における C_2H_2 の吸着量が増加してしまい、 SiH_2Cl_2 の吸着を阻むため、炭化珪素の成長速度は極端に低下するため、本発明の効果は得られない。

0.2以上、10以下の f_{c2}/f_s (即ち、 p_{c2}/p_s)で成長した炭化珪素には反位相領域境界面や双晶などの面欠陥は観測されなかった。

以上述べたように、本発明が提供する炭化珪素製造法を用いることにより、10 μm /時以上の炭化珪素成長速度が得られ、その品質も向上する。

【 0 0 4 2 】

【表3】

表3

fs2(sccm)	fc2/fs(pc2/ps)	炭化珪素成長速度($\mu\text{m}/\text{時}$)
0.1	100	0
0.5	20	0
1	10	5
5	2	13
10	1	24
15	0.67	24
20	0.5	24
25	0.4	23
30	0.33	21
35	0.29	17
40	0.25	11
45	0.22	7
50	0.2	7
60	0.17	5
70	0.14	5
80	0.13	珪素析出
90	0.11	珪素析出
100	0.1	珪素析出
150	0.067	珪素析出
200	0.05	珪素析出

【 0 0 4 3 】

本実施例ではコールドウォールタイプの気相成長装置を用いたが、ホットウォールタイプの気相成長装置を用いても、本実施例と同様の結果を得ることができる。

また、基板としては珪素[001]面を用いたが、珪素[111]面、立方晶炭化珪素[0

01] 面、立方晶炭化珪素 [111] 面、立方晶炭化珪素 $[-1, -1, -1]$ 面、六方晶炭化珪素 $[1, 1, -2, 0]$ 面、六方晶炭化珪素 $[0, 0, 0, 1]$ 面、六方晶炭化珪素 $[0, 0, 0, -1]$ 、六方晶炭化珪素 $[1, -10, 0]$ 面を用いても、本実施例と同様の成長速度と結晶性を得ることができる。

さらに、本発明では炭素源として C_2H_2 、珪素源として SiH_2Cl_2 を用いたが、炭素源と珪素源の分圧比(流量比)を付着係数比の1倍以上、10倍以下に保つ限り、炭素源として CH_4 、 C_3H_8 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CCl_4 、 CHF_3 、 CF_4 のうちの少なくとも1種類を用い、珪素源として SiH_4 、 Si_2H_6 、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 $Si(CH_3)_4$ 、 $SiH_2(CH_3)_2$ 、 $SiH(CH_3)_3$ 、 $Si_2(CH_3)_6$ のうちの少なくとも1種類を用いても本発明の効果をj得ることができる。

【 0 0 4 4 】

実施例5

被成長単結晶基板として単結晶珪素 [001] 面を用い、基板温度を1200℃まで加熱してその上層に立方晶炭化珪素のエピタキシャル成長を行った。成長にはコールドウォールタイプのCVD装置を用い、成長時の圧力は100mTorrとなるよう、Ar 導入雰囲気のもとで圧力調整をおこなった。珪素基板上炭化珪素の成長は、原料ガスである SiH_2Cl_2 と CH_2 の供給により実施した。ここで炭化珪素面上である SiH_2Cl_2 と C_2H_2 の付着係数の比 S_s/S_c は0.25である。

【 0 0 4 5 】

以下に図9に従い、本発明の実施例を示す。 SiH_2Cl_2 を連続して供給しつつ、 C_2H_2 供給を断続的におこない、炭化珪素成長を実施した。 SiH_2Cl_2 流量は10sccm一定、 C_2H_2 流量(fc_2)は10sccm一定とした($fc_1=0$ 、即ち、 $pc_1=0$)。 C_2H_2 は5秒間の間隔をおいて、1000の供給を繰り返した。ただし、1回あたりの C_2H_2 供給時間を tc とし、0秒から60秒の間で tc をパラメータとして変化させつつ、炭化珪素の成長速度変化を観測した。

【 0 0 4 6 】

表4には、 tc に対する炭化珪素の成長速度変化を示す。 tc が0.1秒未満では、炭化珪素の成長速度は10 μm /時を上回るものの、気相中での C_2H_2 と SiH_2Cl_2 の反応が促進されてしまい、半結晶位置における炭化珪素形成が阻害されるため、単結

晶の炭化珪素は得られなかった。また、tcが30秒を上回ると、炭化珪素の成長時間が長くなることと、基板表面における C_2H_2 の吸着が SiH_2Cl_2 の吸着を阻むことにより、炭化珪素の成長速度は $10\mu m$ /時を下回る。したがって、0.1秒以上、かつ30秒以下のtcにおいて本発明の効果が現れる。

0.1秒以上、45秒以下のtcで成長した炭化珪素には反位相領域境界面や双晶などの面欠陥は観測されなかった。

以上述べたように、本発明が提供する炭化珪素製造法を用いることにより、 $10\mu m$ /時以上の炭化珪素成長速度が得られ、その品質も向上する。

【0 0 4 7】

【表4】

表4

tc(秒)	炭化珪素成長速度 μm /時	結晶性
0	87	珪素層形成
0.05	85	多結晶
0.1	70	単結晶
0.5	69	単結晶
1	62	単結晶
3	64	単結晶
5	61	単結晶
8	58	単結晶
10	61	単結晶
15	40	単結晶
20	35	単結晶
25	21	単結晶
30	11	単結晶
35	7	単結晶
40	7	単結晶

45	5	単結晶
50	0	
60	0	

【 0 0 4 8 】

本実施例ではコールドウォールタイプの気相成長装置を用いたが、ホットウォールタイプの気相成長装置を用いても、本実施例と同様の結果を得ることができる。

また、基板としては珪素 [001] 面を用いたが、珪素 [111] 面、立方晶炭化珪素 [001] 面、立方晶炭化珪素 [111] 面、立方晶炭化珪素 [-1, -1, -1] 面、六方晶炭化珪素 [1, 1, -2, 0] 面、六方晶炭化珪素 [0, 0, 0, 1] 面、六方晶炭化珪素 [0, 0, 0, -1]、六方晶炭化珪素 [1, -10, 0] 面を用いても、本実施例と同様の成長速度と結晶性を得ることができる。

さらに、本発明では炭素源として C_2H_2 、珪素源として SiH_2Cl_2 を用いたが、炭素源と珪素源の分圧比(流量比)を付着係数比の1倍以上、10倍以下に保つ限り、炭素源として CH_4 、 C_3H_8 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CCl_4 、 CHF_3 、 CF_4 のうちの少なくとも1種類を用い、珪素源として SiH_4 、 Si_2H_6 、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 $Si(CH_3)_4$ 、 $SiH_2(CH_3)_2$ 、 $SiH(CH_3)_3$ 、 $Si_2(CH_3)_6$ のうちの少なくとも1種類を用いても本発明の効果を得ることができる。

【 0 0 4 9 】

実施例6

実施例1～5で得られた炭化珪素を種結晶にして、この種結晶の表面上に気相成長法によって炭化珪素を形成した。

本発明によるSiC基板を種結晶とし、真空中で1200℃に加熱しつつ、シランガス1sccmとプロパンガス0.5sccmを導入し、さらに希釈ガスとしてArを1slm供給した。この際の反応系の圧力を100mTorrに維持しつつ、種結晶SiC基板上にSiCを再成長させた。但し、種結晶はSi(001)基板上に成長した立方晶炭化珪素であり、この種結晶上に成長した炭化珪素も立方晶炭化珪素であった。種結晶表面の面欠陥密度は700/cm²であったのに対し、再成長させた表面では30/cm²まで低減し

ていた。このように極めて高品質で大口径(6インチ)の炭化珪素を得ることができた。

なお、種結晶上に炭化珪素を形成する方法としては、上記の気相成長法に他、昇華再結晶化法、液相成長法等がある。

【0050】

実施例7

実施例1~5で得られた炭化珪素を種結晶にして、この種結晶上にダイヤモンド、窒化ガリウム(GaN)あるいはダイヤモンドと窒化ガリウムを形成して、炭化珪素とダイヤモンドからなる複合材料、炭化珪素と窒化ガリウムからなる複合材料、炭化珪素とダイヤモンドと窒化ガリウムからなる複合材料を得ることもできる。

本発明により調製したSi(001)基板の上に成長した立方晶炭化珪素を種結晶とし、種結晶を真空チャンバー内に設置し、500℃に加熱した後に、真空チャンバー内にプロパンガスを導入し、チャンバー内の圧力が10mTorrとなるように排気系を調整した。次いで、種結晶と種結晶と対向した平面電極間に13.56MHzの高周波(200W)を印加し、プラズマを形成した。プラズマにより分解した炭素が、種結晶上に堆積し、適正な結晶位置に収まることにより、種結晶上にダイヤモンド形成が実現された。ダイヤモンド表面の結晶方位は種結晶と同様に(001)面であり、面欠陥密度は $120/\text{cm}^2$ まで低減していた。このように極めて高品質で大口径(6インチ)のダイヤモンドを得ることができた。

また、以下のようにして種結晶上へ窒化ガリウムを形成した。

真空容器中に本発明の製造方法により得られた炭化珪素(種結晶)基板を載置し、1040℃に加熱した。次いで、10slmのアンモニアと0.5sccmのトリメチルガリウムを反応容器中に導入し、種結晶上にてそれぞれのガスを分解すると同時に、適正な結晶位置にてGaNを形成させた。形成したGaNは種結晶と同様の立方晶であり、その表面は(001)面であった。また、面欠陥密度は種結晶と同様に $700/\text{cm}^2$ であった。このように極めて高品質で大口径(6インチ)のGaNを得ることができた。

【0051】

上記のように、種結晶となる炭化珪素の結晶欠陥が抑制され、そのような種結晶上に各種材料が成長、形成されているので、高品質の炭化珪素材料、並びに複合材料を得ることができる。

さらに上記の炭化珪素上にダイヤモンドが形成された複合材料に常法により金及びニッケルの電極を形成してショットキーバリアダイオードを作製した。

また、上記の炭化珪素上に窒化ガリウムが形成された複合材料を用い、青色発光ダイオードを得た。

上記ショットキーバリアダイオード、青色発光ダイオードとも、結晶欠陥がない炭化珪素を種結晶にして形成された複合材料を使用しているので、半導体素子として良好な特性を得ることができる。

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、結晶欠陥の増大を伴うこと無く、炭化珪素の成長速度を増加させることができるので、高品質の炭化珪素を高い生産性で製造することができる。

また、本発明によれば、結晶欠陥の増大が抑制された炭化珪素、並びに複合材料が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の条件 1 のサイクルの例を示す。

【図 2】 本発明の条件 2 のサイクルの例を示す。

【図 3】 本発明の作用を説明するための模式図であり、（１）は基板上に珪素源が供給される様子、（２）は基板上に供給された珪素源が、珪素のエピタキシャル成長層を形成している様子、（３）は基板上に形成された珪素のエピタキシャル成長層が、炭素源と反応し、炭化珪素が形成している様子、（４）は炭化珪素層状に炭素源が吸着層を形成し、珪素源の付着を阻んでいる様子を示す。

【図 4】 比較例 1 における原料ガス供給法。

【図 5】 実施例 1 における原料ガス供給法。

【図 6】 実施例 2 における原料ガス供給法。

【図 7】 実施例 3 における原料ガス供給法。

【図 8】 実施例4における原料ガス供給法。

【図 9】 実施例5における原料ガス供給法。

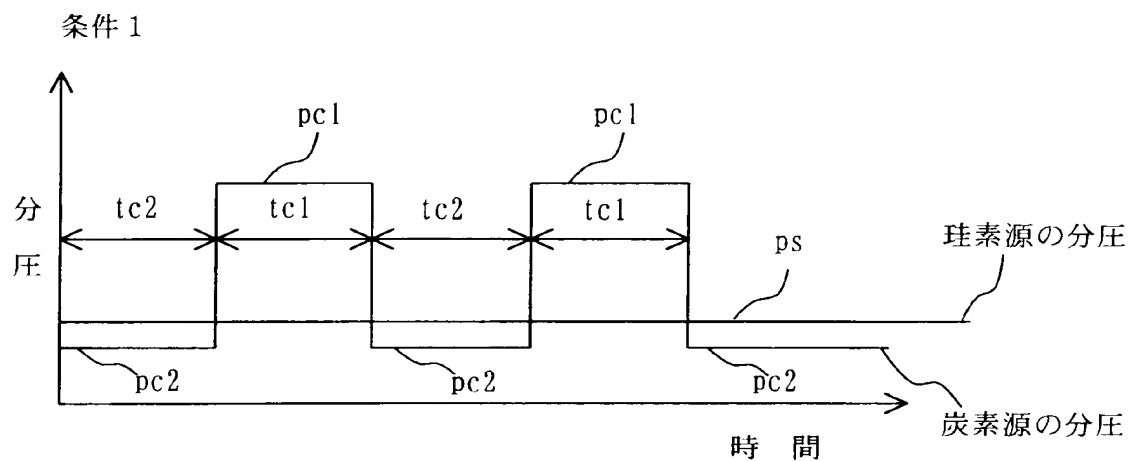
【図 1 0】 付着係数比測定系の概略図。

【図 1 1】 ガス供給量の時間変化を示したグラフ。

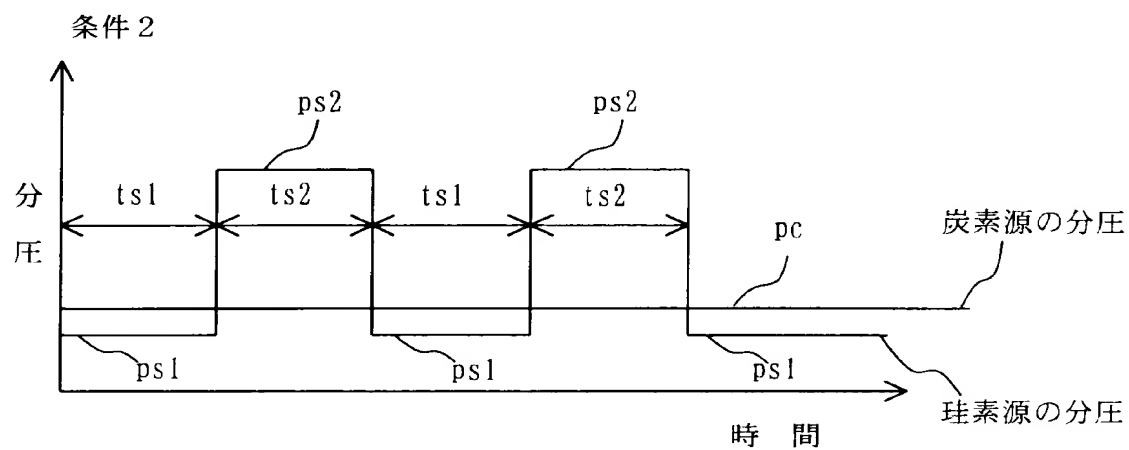
【図 1 2】 四重極質量分析装置で測定された基板表面から脱離したガス分子の量 $n(t)$ (相対値)の時間変化を示したグラフ。

【書類名】 図面

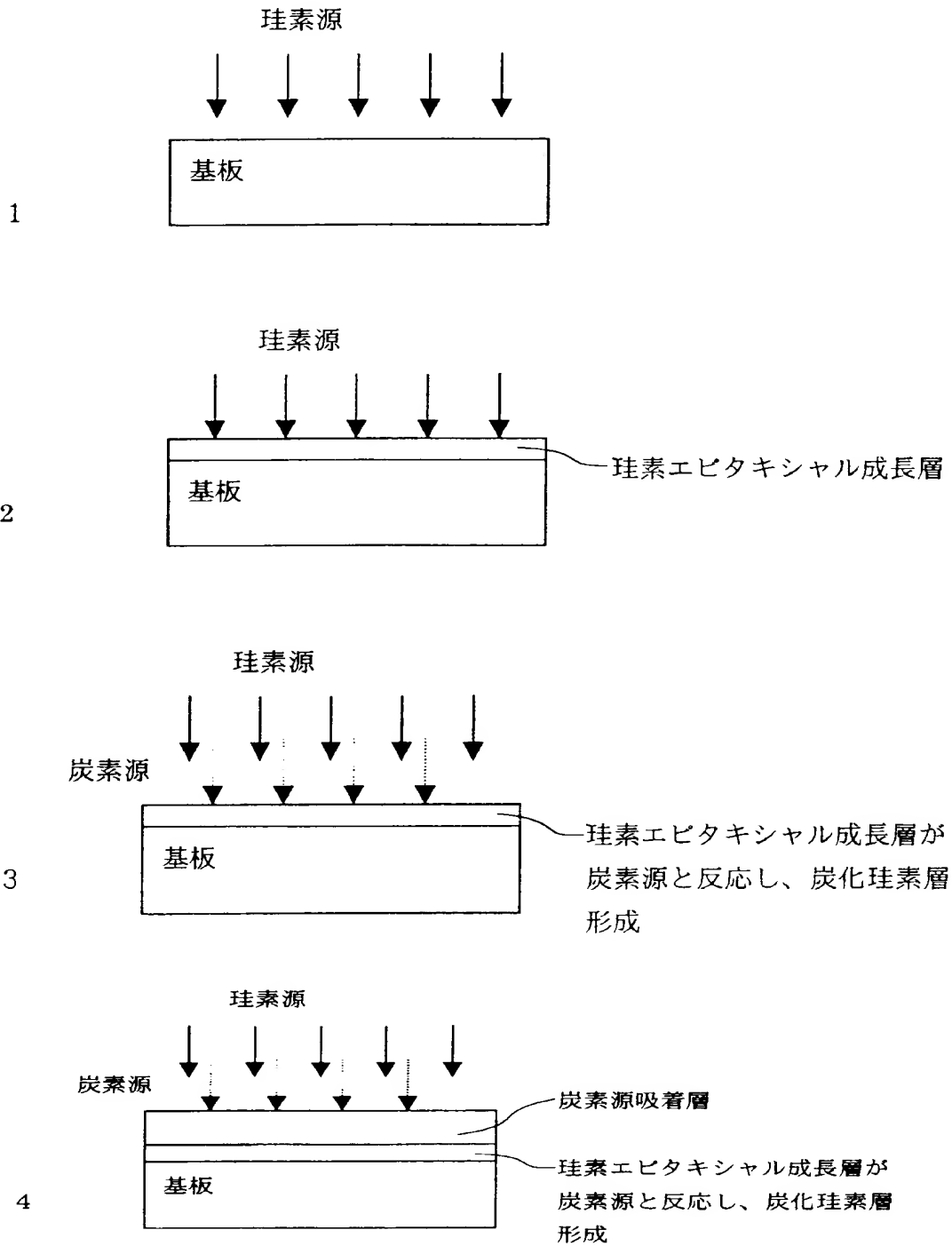
【图 1】



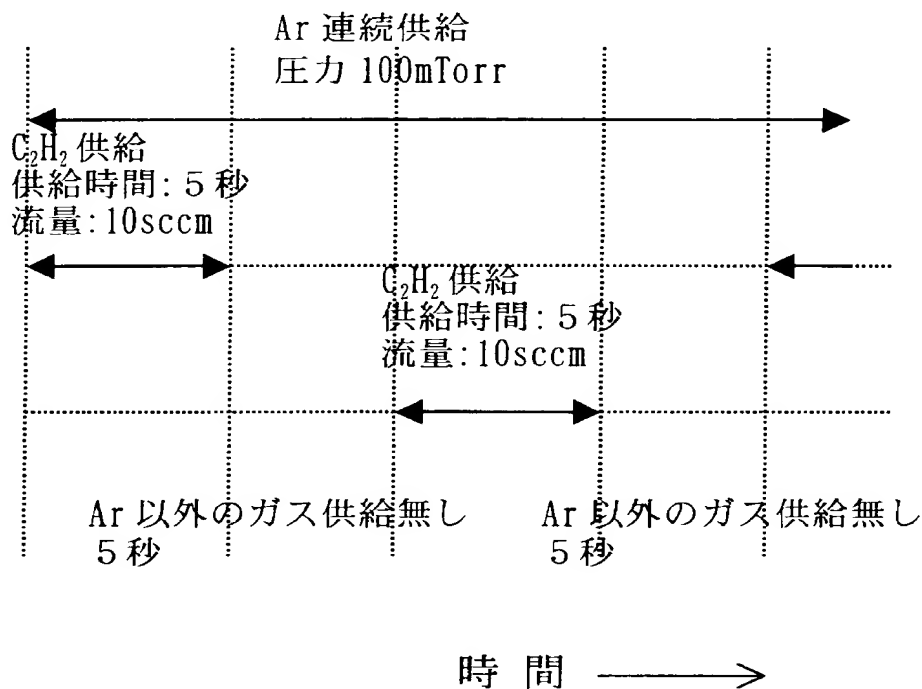
【图 2】



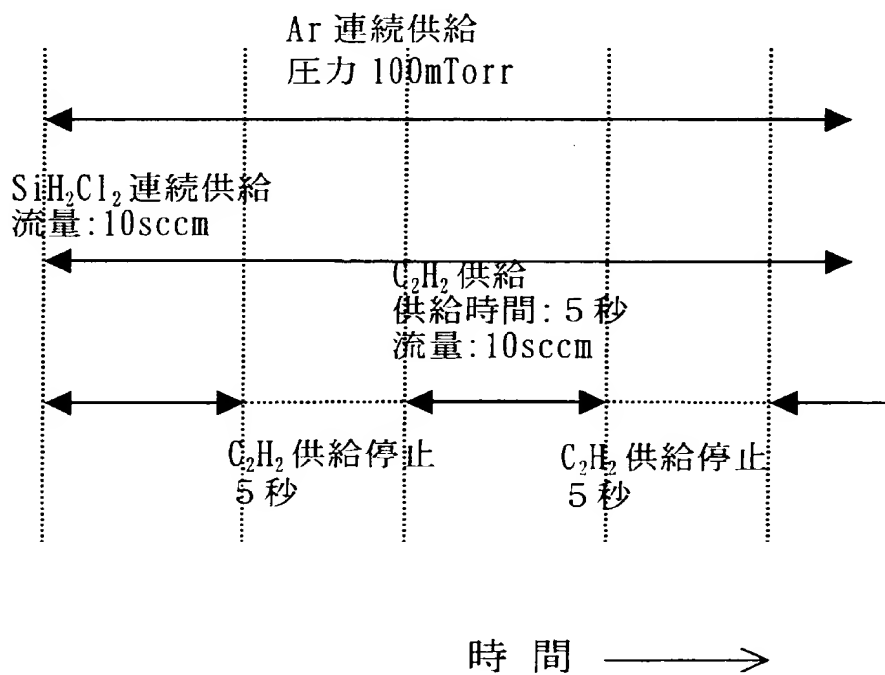
【図 3】



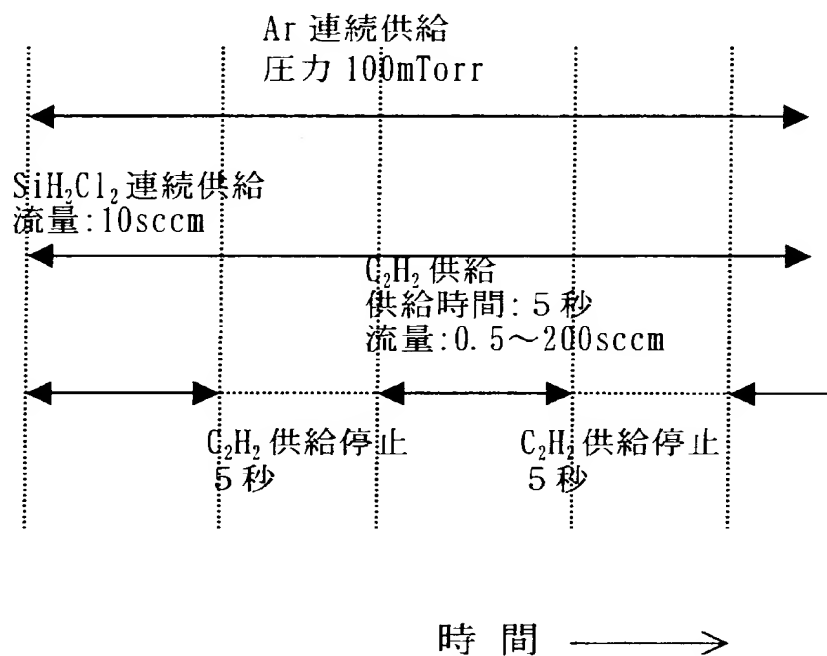
【図 4】



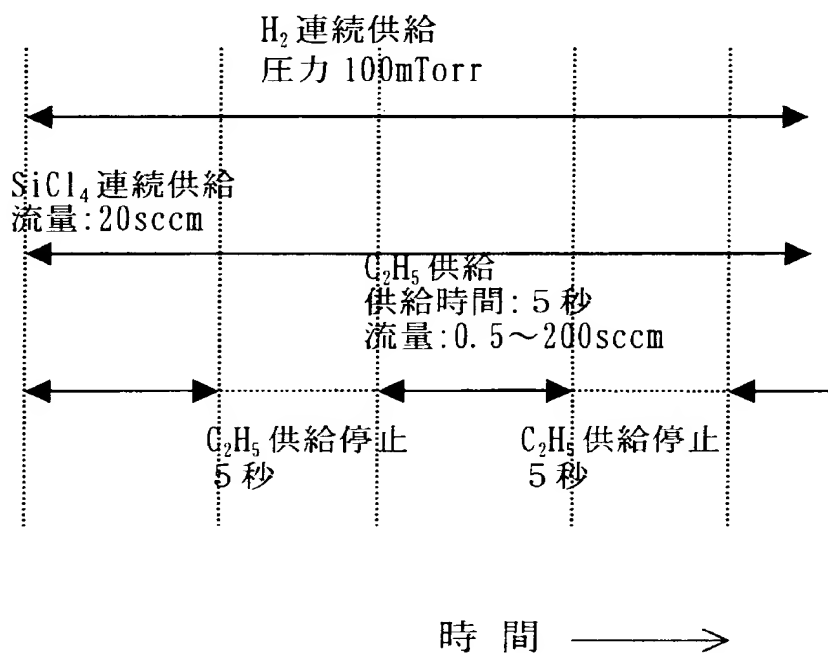
【図 5】



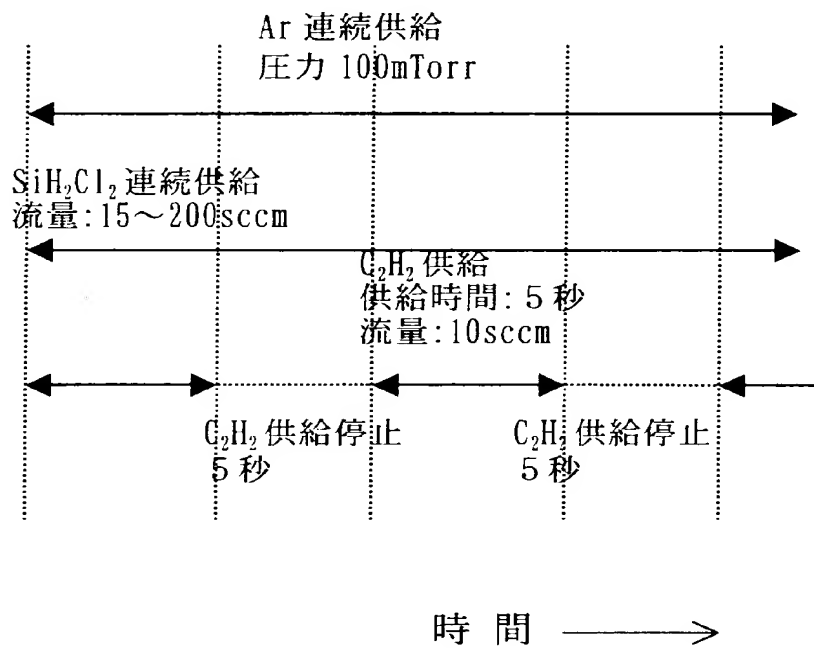
【図 6】



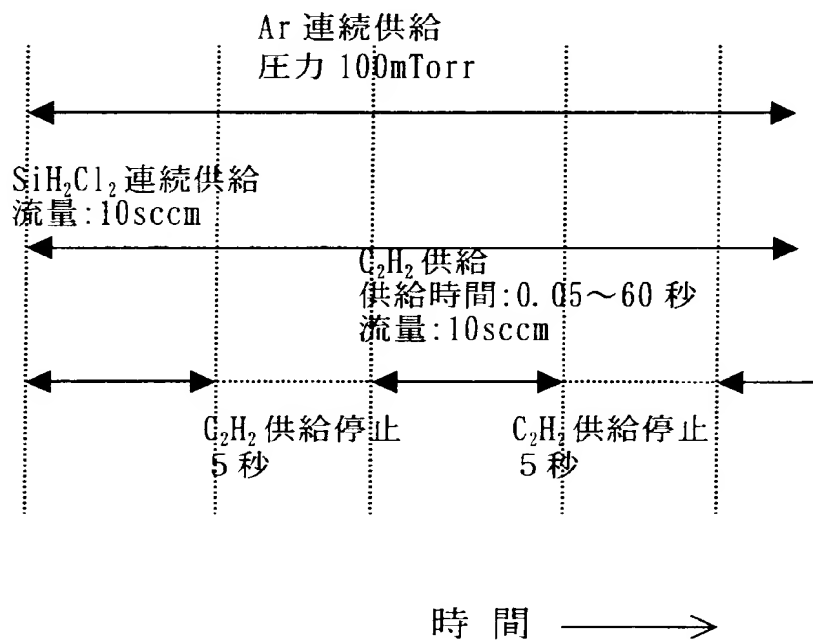
【図 7】



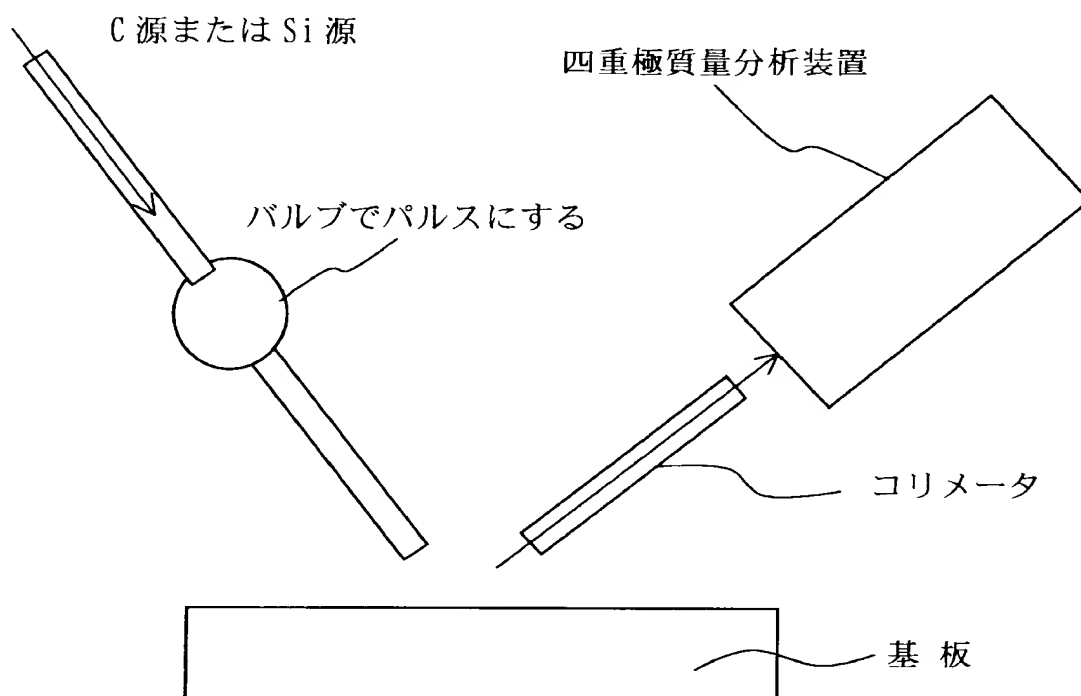
【図 8】



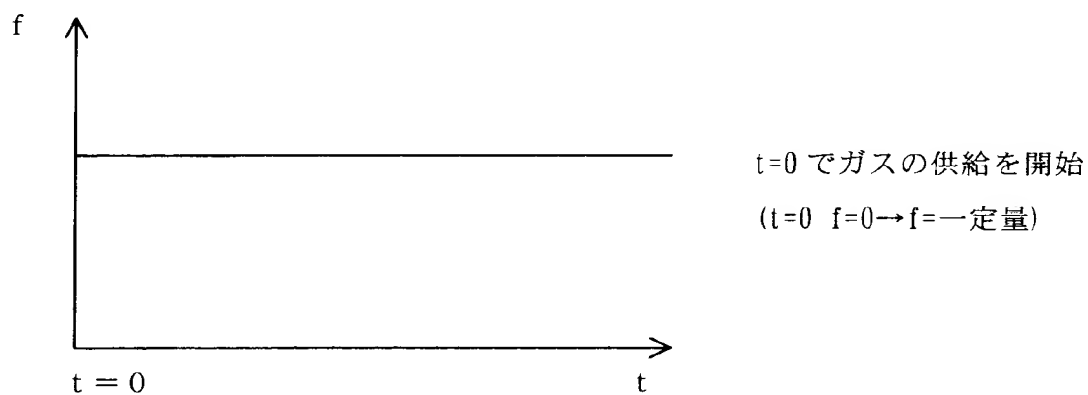
【図 9】



【図 10】

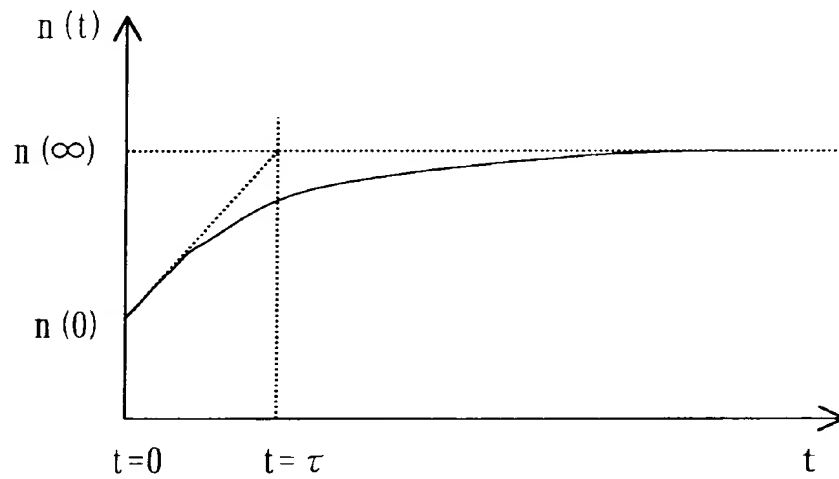


【図 11】



ガス供給の時間変化

【図 1 2】



四重極質量分析装置により観測した基板より
脱離した分子の量の時間変化(相対値)

【書類名】要約書

【要約】

【課題】炭化珪素の気相成長において、結晶欠陥の増大を伴うことなく、十分な生産性を有する炭化珪素の製造方法、及び大口径の炭化珪素塊の提供。

【解決手段】基板表面に少なくとも珪素源ガスと炭素源ガスとからなる炭化珪素原料ガスを含む雰囲気から炭化珪素を形成する、炭化珪素の製造方法。前記雰囲気における珪素源ガスの分圧 p_s を一定とし、炭素源ガスの分圧を p_{c1} と p_{c2} とに交互に変化させる ($p_{c1} > p_{c2}$ 、 p_{c1}/p_s は付着係数比 (S_s/S_c) の 1~10 倍、 p_{c2}/p_s は S_s/S_c の 1 倍未満) (条件 1) か、炭素源ガスの分圧 p_c を一定とし、珪素源ガスの分圧を p_{s1} と p_{s2} とに交互に変化させる ($p_{s1} < p_{s2}$ 、 p_c/p_{s1} は S_s/S_c の 1~10 倍、 p_c/p_{s2} は S_s/S_c の 1 倍未満) (条件 2)。口径 4~6 インチ、面欠陥密度 $10^3/\text{cm}^2$ 以下の炭化珪素塊。

【選択図】図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日 1990年 8月16日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名 ホーヤ株式会社